ÜBER DIE EINWIRKUNG

DES

PHOSPHORSUPERCHLORIDS

AUF

EINIGE AMIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

IN GÖTTINGEN

VON

WILLIAM HENKE
AUS AROLSEN IM FÜRSTENTHUM WALDECK.

GÖTTINGEN,
DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.
1858.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0099

Die rege Thätigkeit, welche in neuerer Zeit auf dem Gebiete der organischen Chemie entwickelt wurde, hat unverkennbar eine bestimmte Richtung erhalten und ist in neue Bahnen eingelenkt, nachdem immer mehr durch Beobachtung und Experiment die Gesetzmässigkeit erkannt worden war, welche bei Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen stattfindet, nachdem eine überraschende Uebereinstimmung zwischen der Konstitution organischer und anorganischer Körper erkannt wurde und die Möglichkeit gegeben war, auch die Mehrzahl chemischer Umwandlungen in der organischen Chemie unter allgemeine Gesichtspunkte zusammenzufassen, welche dann die Aufstellung einer Theorie über Zusammensetzung und Zerlegung organischer Körper gestatteten. Zahlreiche Entdekkungen neuer Verbindungen und eigenthümlicher Metamorphosen, welche oft auf noch ganz dunkele Felder der Chemie Licht geworfen haben, sind die Ergebnisse solcher Untersuchungen gewesen, die unter Berücksichtigung der zwischen chemischen Verbindungen stattfindenden Beziehungen angestellt und nach den Lehrsätzen einer darnach aufgestellten Theorie ausgeführt worden sind. Wenngleich die Theorien einer in fortwährender Ausbildung begriffenen Wissenschaft wechseln und oft bald neuen das Feld räumen müssen, welche die Erscheinungen ungezwungener erklären und sicherer vorhersagen lassen, wenn auch die electrochemische Theorie der Substitutionstheorie weichen musste, indem sie die Widersprüche aufdeckte, zu welchen ein Festhalten an den Forderungen der ersteren ohne Be-

rücksichtigung der übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften organischer Körper führt, so ist doch nicht zu verkennen, dass die wichtigsten Resultate chemischer Forschungen die Versuche ergeben haben, welchen überhaupt eine theoretische Auffassung der Erscheinungen zu Grunde lag.

Vorzüglich ist es die Substitutionstheorie, welche für chemische Untersuchungen die breiteste aber auch bestimmteste Grundlage bietet; die Entstehung einer neuen Verbindung wird darnach oft überraschend leicht erklärt, sie weist auf die Wege zur Umwandlung bekannter Stoffe durch Einwirkung chemischer Agentien hin und bietet Anhaltspunkte für Untersuchungen über die Einwirkung der verschiedensten Reagentien auf chemische Verbindungen. Ihren wesentlichsten Stützpunkt erhält sie durch das Verhalten organischer Körper gegen Reagentien und je mehr dieses ermittelt ist, um so mehr lässt sich ihr Werth erkennen.

Dieser Gedanke war es, welcher mich zunächst bei Ausführung der vorliegenden Untersuchungen leitete. Ich habe daher das noch wenig gekannte Verhalten der Amide gegen Phosphorsuperchlorid untersucht, und dabei neue Verbindungen des Phosphorchlorürs mit den Nitrilen erhalten, wodurch ich veranlasst wurde, im weitern Verlauf meiner Untersuchungen ähnliche Verbindungen der verschiedensten Nitrile mit mehreren Chlormetallen durch directe Vereinigung darzustellen und deren Eigenschaften zu ermitteln.

Indem ich bemerke, dass ich diese Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Professor Limpricht ausgeführt habe, ergreife ich die Gelegenheit diesem meinen hochverehrten Lehrer für den stets gewährten gütigen Rath öffentlich meinen herzlichsten Dank abzustatten.

Cahours wandte Phosphorsuperchlorid zuerst im Jahre 1848 zu chemischen Zersetzungen an, und erwähnte, dass ein Atom Phosphorsuperchlorid im Dampfzustande den Raum von acht Atomen Sauerstoff einnehme. Hierdurch gelangte er zu der Annahme, dass das Phosphorsuperchlorid aus gleichen Volumina Chlor und Phosphorchlorür zusammengesetzt sei, zumal sich gleiche Volumina Chlor und Phosphorchlorür ohne Condensation verbinden, und dass ferner nicht alles Chlor im Phosphorsuperchlorid auf gleiche Weise gebunden sei, was die Reactionen des Phosphorsuperchlorids auf mehrere Körper zu bestätigen scheinen.

Durch die Versuche von Serullas *) und Wurtz **) wurde bekannt, dass das Phosphorsuperchlorid durch Schwefelwasserstoff und durch Wasserdampf in der Weise zersetzt wird, dass zwei Atome Chlor austreten und dafür gleiche Atome Schwefel oder Sauerstoff eintreten, so dass also Verbindungen entstehen, die den Formeln $= P\,Cl^3\,S^2$ und $P\,Cl^3\,O^2$ entsprechen.

Weitere Untersuchungen von Cahours haben nun gezeigt, dass alle sauerstoffhaltigen Körper eine ähnliche Zersetzung erleiden, nicht aber die sauerstofffreien. Phosphorsuperchlorid wirkt auf Wasserstoff, Benzin und Naphta nicht ein, Phenylhydrat und Anisol ($C^{12}H^6O^2$ und $C^{14}H^8O^2$) dagegen erleiden eine heftige Zersetzung. Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldehyde und Säuren treten gleiche Zersetzungen ein; aus Bittermandeloel und Küm-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. Band 64. p. 246.

**) Poggendorff's Annalen. Band 17. p. 165.

meloel entstand unter Bildung von Phosphoroxychlorid, Chlorobenzol und Chlorocuminol entsprechend den Formeln $= C^{14} H^6 Cl^2$ und $C^{20} H^{12} Cl^2$, die mit Schwefelkalium behandelt, den Chlorverbindungen analoge Sulphoverbindungen lieferten. Benzoësäure, Nitrobenzoësäure, Zimmtsäure, Cuminsäure, Benzilsäure und Anisolsäure geben die Chlorüre der entsprechenden Säureradikale, die mit Ammoniak oder Anilin behandelt, Amide oder Anilide lieferten. Die Zersetzung des Phosphorsuperchlorids erfolgt demnach stets in der Weise, dass es zwei Atome Chlor an den damit behandelten Körper abgiebt, und dafür zwei Atome Sauerstoff aus diesem aufnimmt. Anfangs erregten diese Untersuchungen Cahours nicht die Aufmerksamkeit, die sie verdienten und erst als Gerhardt die Anhydride aus den Chlorüren der Säuren mit Hülfe von Phosphorsuperchlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür darstellte, wurden diese Reagentien mit Vorliebe angewandt.

Da die Darstellung und das Manipuliren mit diesen Stoffen, namentlich mit dem Phosphorsuperchlorid, unangenehm und für die Gesundheit nachtheilig ist, so habe ich zur Darstellung des nöthigen Phosphorsuperchlorids ein von Marquardt *) neuerdings angewandtes Verfahren befolgt, welches äusserst günstige Resultate lieferte; ich lasse eine Beschreibung der Darstellungsweise nach der ältern Methode neben der von Marquardt angegebenen folgen.

Zur frühern Darstellung des Phosphorsuperchlorids bedurfte es zweier von einander getrennter Operationen — die Bereitung des Chlorürs und hieraus des Chlorids, während nach der Marquardt'schen Methode die Arbeit in ungleich kürzerer Zeit und mit einer einzigen Manipulation beendet ist. — Bisher bediente man sich zur Gewinnung des Chlorürs eines Apparats, der so construirt

*) Zur öffentlichen Kunde gebracht in der 33. Naturforscherversammlung zu Bonn. 1857.

war, dass man trocknes Chlorgas in eine tubulirte Retorte leiten konnte, in welcher auf trocknem Sande trockne Phosphorstückchen lagen; die Retorte ruhte auf einem kleinen Ofen, um je nachdem es erforderlich war, erhitzt zu werden, und das Phosphorchlorür in eine damit verbundene tubulirte Vorlage überzudestilliren; der Tubulus der Vorlage war mittelst eines durchbohrten Korkes auf einer zweihalsigen Woulfischen Flasche zur Aufnahme des Destillats befestigt. Durch den zweiten Hals der Woulfischen Flasche wurde mittelst einer Glasröhre das nicht absorbirte Chlor fortgeführt. Bei der öftern Anfertigung dieses Präparats, namentlich wenn es als Chlorür verbraucht werden soll, glaube ich bemerkt zu haben, dass ein Erhitzen in der Retorte, in welcher sich der Phosphor befindet, anfangs nicht allein unnöthig, sondern sogar für den Fortgang der Operation nachtheilig ist. Die Vereinigung des Chlors mit dem Phosphor ist von so beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, dass nicht nur der Phosphor in der Retorte schon nach wenigen Minuten schmilzt, sondern auch das gebildete Chlorür überdestillirt. Erst nachdem sich allmählig die Oberfläche des geschmolzenen Phosphors mit Phosphorchlorid, dessen Bildung sich schwer vermeiden lässt, belegt, ist ein stärkeres Erhitzen nöthig. Man muss dann so stark die Retorte mit dem Phosphor erhitzen, dass sich kein Phosphorsuperchlorid mehr absetzt; der Chlorstrom kann dabei ziemlich rasch gehen, und die Operation ist im richtigen Gange, wenn fortwährend Phosphorchlorür abtropft und die Retorte durchsichtig bleibt; belegt sie sich mit Phosphorsuperchlorid, so muss stärker geheizt werden. Die Bildung von amorphem Phosphor ist hierbei nicht zu vermeiden, aber sehr gering; beim stärkeren Erhitzen bekleidet er nach einiger Zeit die innere Seite der Retorte und destillirt zum Theil über, oder überzieht den zurückbleibenden Phosphor und erfordert dann ein Erhitzen bis auf 290° C, da, wie es scheint, Phosphor in diesem allo-

tropischen Zustande sich gegen Chlor indifferent verhält; nicht selten springt dabei die Retorte oder verbrennt der Kork am Tubulus derselben, so dass die Arbeit unterbrochen werden muss. Um weiter das Phosphorchlorür in Phosphorchlorid überzuführen, muss man dasselbe in ein Gefäss mit weiter Oeffnung bringen, welches ein kräftiges Umrühren des sich bildenden Superchlorids gestattet. Hier hinein leitet man auf die Oberfläche der Flüssigkeit einen starken Strom von trocknem Chlorgase, bis alles Phosphorchlorür in trocknes festes Superchlorid umgewandelt ist. Mit Recht ist diese Arbeit eine höchst beschwerliche und lästige zu nennen, theils weil man unvermeidlich sich beim Umrühren in einer für die Respirationsorgane höchst nachtheiligen Atmosphäre befindet, theils weil das Chlorgas-Leitungsrohr leicht durch das sich bildende Superchlorid gänzlich verstopft wird und dieses dann eine Zertrümmerung des ganzen Apparates zur Folge hat. Die Feuchtigkeit der Luft lässt sich hierbei nicht von dem gebildeten Superchlorid vollständig abhalten und veranlasst eine theilweise Zersetzung desselben in Phosphoroxychlorid und Salzsäure, welche beide später beim Abwägen des Präparates höchst lästig werden. Da diese Uebelstände sich bei der von Marquardt angegebenen Bereitungsmethode nicht finden, so habe ich die grössere Menge des für die nachfolgenden Untersuchungen nöthigen Phosphorsuperchlorids nach dieser Methode und zwar in folgender Weise bereitet:

64 Grm. Phosphor werden in 120 Grammen Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung in einen Kolben gegossen, der etwa $2^1/_2$ Liter fasst; der Kolben wird in einem Eimer mit Wasser zum Abkühlen schwebend gehalten und mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen, in welchem zwei gebogene Glasröhren angebracht sind, von denen die eine dazu dient, das durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Chlorgas in die Phosphorlösung zu führen, das andere aber, um das gegen Ende der

Operation entweichende Chlor abzuleiten. Ersteres darf nur vom Niveau der Flüssigkeit angerechnet, etwa bis zur Hälfte der Höhe des Kolbens hineinreichen, da sich dieselbe sonst bei der bedeutenden Zunahme an Volumen während der Bildung des Phosphorsuperchlorids verstopfen würde.

64 Gramm Phosphor bedürfen zur Ueberführung in Phosphorsuperchlorid ungefähr 367 Gramm Chlor oder wenn man den gewöhnlichen käuflichen Braunstein anwendet, das Chlor, welches sich aus

900 Grm. Braunstein
1200 „ Kochsalz
1600 „ Wasser und
2000 „ Schwefelsäure

entwickelt. In der Regel verändert sich in den ersten drei bis vier Stunden die im Kolben enthaltene Lösung des Phosphors nicht sichtlich, alles Chlor wird energisch absorbirt, und erst wenn der grösste Theil des Phosphors in Phosphorchlorür übergeführt worden ist, zeigen sich am Ende der Leitungsröhre Spuren von Superchlorid; das Phosphorchlorür ist in Schwefelkohlenstoff ohne bemerkbare Veränderung der Flüssigkeit löslich. Bald darauf beginnt das sich nun rasch bildende Superchlorid krystallinisch zu werden und sich zum Theil in Salzkrusten auszuscheiden, wodurch ein öfteres Schütteln des Kolbens nöthig wird; besonders gegen das Ende der Operation muss ein Schütteln häufig stattfinden, um alles noch vorhandene Phosphorchlorür mit der Chloratmosphäre in Berührung zu bringen. Wenn von dem hinzugeleiteten Chlor merklich nichts mehr absorbirt wird, sondern vielmehr dasselbe durch das zweite Glasrohr entweicht, so ist die Operation beendet; der Kolben wird abgenommen und aus dem Wasserbade der schon bei 48° C siedende Schwefelkohlenstoff abdestillirt.

Die Ausbeute von 64 Grammen Phosphor sollte der stöchiometrischen Rechnung nach etwa 430 Grm. betragen; auf die eben beschriebene Weise wurden 428 Grm. erhalten, es ist dabei nur $^1/_2$ % Verlust. Bei luftdichtem Verschluss des Apparats wird man nicht im Mindesten von Chlor belästigt. Die Darstellung der angegebenen Mengen Phosphorsuperchlorids ist leicht innerhalb eines Tages auszuführen. Die Vortheile dieser Methode fallen zu sehr ins Auge, als dass Jemand, der beide Bereitungsweisen durchgearbeitet hat, zu der frühern zurückkehren würde.

Das Bestreben des Phosphorsuperchlorids zwei Atome Chlor abzugeben, dafür zwei Atome Sauerstoff aufzunehmen und in Phosphoroxychlorid überzugehen ist es, was ihm vorzüglich in neuerer Zeit seine Wichtigkeit als Reagens in der organischen Chemie, besonders zur Ermittelung der rationellen Zusammensetzung organischer Verbindungen, verschafft hat. Um eine Uebersicht der durch Phosphorsuperchlorid bewirkten Metamorphosen zu gewinnen, soll das Verhalten gegen verschiedene Gruppen von Verbindungen angeführt werden.

Vom Typus Wasser sich ableitende:

1) einbasische Säuren liefern das Chlorür des Säureradikals, Phosphoroxychlorid und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + PCl^5 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + PCl^3O^2 + HCl.$$

Benzoësäure — Benzoylchlorür.

2) zweibasische Säuren liefern bei gleicher Bildung von Phosphoroxychlorid und Salzsäure die Anhydride:

$$\left.\begin{matrix} C^8H^4O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + PCl^5 = C^8H^4O^4 \left\} O_2 + PCl^3O^2 + 2HCl.\right.$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

3) Anhydride der zweibasischen Säuren liefern neben Phosphoroxychlorid die Chlorüre des Säureradikals:

$$\left.\begin{matrix} C^8\,H^4\,O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + P\text{Cl}^5 = \left.\begin{matrix} C^8\,H^4\,O^4 \\ \text{Cl}^2 \end{matrix}\right\} + P\text{Cl}^3\,O^2.$$

Bernsteinsäureanhydrid — Succinylchlorür

4) Alcohole liefern das Chlorür des Alkoholradikals neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix} C^{10}\,H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + P\text{Cl}^5 = \left.\begin{matrix} C^{10}\,H^{11} \\ \text{Cl} \end{matrix}\right\} = P\text{Cl}^3\,O^2 + H\,\text{Cl}.$$

Amylalcohol — Chloramyl.

Hierbei wird durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids das Radikal der Verbindung nicht angegriffen, sondern es findet sich stets in dem neu entstehenden Product unverändert wieder, selbst wenn es Sauerstoff enthält.

Nur wenige Zersetzungen organischer Körper, welche sich vom Typus Wasser ableiten, sind bisher bekannt, die sich anders zersetzen, als durch die obigen Formeln ausgedrückt ist. So zersetzt sich nach Scrugham's *) Untersuchungen Phenylalcohol mit Phosphorsuperchlorid in Phenylchlorür und Phosphorsäure — Phenylaether.

Die vom Typus Wasserstoff sich ableitenden organischen Verbindungen zeigen ein anderes Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid, als die vorhergehenden.

Die Aldehyde werden in die Chlorüre zweisäuriger Alcohole verwandelt. z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C^{14}\,H^5\,O^2 \\ H \end{matrix}\right\} + P\text{Cl}^5 = \left.\begin{matrix} C^{14}\,H^6 \\ \text{Cl}^2 \end{matrix}\right\} + P\text{Cl}^3\,O^2, \text{ und}$$

Bittermandeloel — Chlorbenzol

$$\left.\begin{matrix} C^{14}\,H^{14}\,O^2 \\ H \end{matrix}\right\} + P\text{Cl}^5 = \left.\begin{matrix} C^{14}\,H^{14} \\ \text{Cl}^2 \end{matrix}\right\} + P\text{Cl}^3\,O^2$$

Oenanthol — Chloroenanthylen.

In diesen Fällen geht die Einwirkung weiter, der Sauerstoff wird aus dem Radikal fortgenommen und durch Chlor vertreten.

---

*) Scrugham 1854. Proced. of the Royal society. VII. 18.

Das Verhalten der vom Typus Ammoniak sich ableitenden Amide gegen Phosphorsuperchlorid ist so gut wie gar nicht untersucht; die wenigen Versuche, welche zuerst von Cahours in dieser Richtung hin angestellt, welche ferner von Gerhardt ausgeführt und in dem letzten Bande seiner organischen Chemie mehrere Male erwähnt, aber als unvollendet, nicht ausführlicher beschrieben worden sind, gestatten im Allgemeinen keinen Schluss über die durch Phosphorsuperchlorid eintretenden Zersetzungen der Amide; die Einwirkung des Ersteren auf die Amide kennen zu lernen schien mir von grossem Interesse und ist zunächst der Zweck meiner Untersuchungen gewesen, deren Ergebniss ich nach allgemeinen Bemerkungen über die Amide hier folgen lasse.

Amide nannte man zuerst gewisse Verbindungen von NH^2 mit Radikalen, sowohl mit Metallen als auch mit säurebildenden Radikalen. Das bekannte Verhalten des Kaliums gegen Ammoniakgas führte auf die Vermuthung, dass eine Verbindung von NH^2 im Kaliumamid, die man auch im Natriumamid annehmen konnte, existire, und Berzelius war es, der nach der Entdeckung des Oxamids (von Dumas) und Benzamids (von Liebig und Wöhler 1832) zuerst auf diese Verbindung aufmerksam machte. Man betrachtete damals das Benzamid als bestehend aus dem hypothetischen $N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ und Benzoëoxyd, und erhielt es, indem man Chlorbenzoyl oder Cyanbenzoyl mit Ammoniakgas behandelte. Gleichzeitig wurde erkannt, dass alle diese Verbindungen sich unter gewissen Umständen durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Oxydhydrate und Ammoniak verwandeln. Nach der Entdeckung dieser Amide wurde der Darstellung analoger Körper eine grosse Aufmerksamkeit geschenkt und ihre Zahl besonders in den letzten Jahren sehr vermehrt, so dass jetzt fast zu

jeder Säuregruppe die entsprechenden Amide bekannt sind. Wenngleich aber die Zahl der Amide vermehrt wurde, so war es doch der neuern Zeit vorbehalten, die Bildungen und Zersetzungen derselben bei Einwirkung chemischer Agentien kennen zu lernen.

Die verschiedenen Methoden, nach welchen die Amide dargestellt und weiter untersucht wurden, führten natürlich zu den verschiedensten Ansichten über ihre Constitution.

Die Amide, unter denen die der einbasischen Säuren am besten untersucht worden sind, und zu den neutralen Ammoniaksalzen einbasischer Säuren in dem Verhältniss stehen, dass sie zwei Atome Wasser weniger, wie diese enthalten, bilden sich auf verschiedene Weise:

1) Durch Einwirkung der Chlorüre der Säureradikale auf Ammoniakgas oder auf käufliches kohlensaures Ammoniak, wobei zugleich Salmiak sich ausscheidet.
2) Durch Einwirkung der Anhydride der einbasischen Säuren auf Ammoniak, unter gleichzeitiger Bildung des Ammoniaksalzes der einbasischen Säure.
3) Durch Behandeln der neutralen Aetherarten mit Ammoniak, wobei neben dem Amid Alcohol entsteht.

Ein Atom Wasserstoff dieser so genannten primären Amide lässt sich aber auch noch durch organische Radikale vertreten, wodurch die secundären Amide entstehen. Aus Ammoniak leiten sie sich durch Substitution von zwei Atomen Wasserstoff durch zwei Atome organischer Radikale ab, von welchen wenigstens das eine ein Säureradikal sein muss, während das zweite gleichfalls ein Säureradical, aber auch ein Alcoholradical sein kann. Die secundären Amide mit zwei Atomen verschiedener oder gleicher Radikale einbasischer Säuren sind noch wenig bekannt, sie entstehen z. B. bei Behandlung der primären Amide mit trocknem Salzsäuregas in der Wärme; auch die sogenannten Imide lassen sich hierher rechnen, nur enthalten sie statt zweier Radikale ein ein-

ziges, welches aber das Aequivalent von zwei Radikalen einbasischer Säuren besitzt. Secundäre Amide, welche aus den primären Amiden durch Substitution von einem Atom Wasserstoff durch ein Alcoholradikal entstehen, in denen also das dritte Atom Wasserstoff des Ammoniaks unverändert geblieben ist, bilden sich auf dieselbe Weise, wie die primären Amide aus Ammoniak, aus den Amidbasen durch Einwirkung der Chlorüre der Säureradikale, der wasserfreien Säure und durch Behandlung derselben mit neutralen Aetherarten. —

Durch Substitution aller drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Radikale entstehen tertiäre Amide, das eine dieser Radikale muss wenigstens ein Säureradikal sein und es ergeben sich daher drei Arten derselben :

1) Tertiäre Amide mit drei Atomen Säureradikal.
2) solche mit zwei Atomen Säureradikal und einem Atom Alcoholradikal, und
3) solche mit einem Atom Säureradikal und zwei Atomen Alcoholradikal.

Den primären Amiden der einbasichen Säuren entsprechen die Diamide der zweibasischen Säuren; sie entstehen aus den neutralen Ammoniaksalzen der zweibasischen Säuren durch Ausscheidung von vier Aeq. Wasser, was zuweilen beim Erhitzen der Ammoniaksalze eintritt (Oxamid); ihre übrigen Bildungsweisen sind den der primären Amide einbasischer Säuren gleich.

Den secundären Amiden einbasischer Säuren entsprechen die secundären Diamide, welche wenigstens ein Radikal einer zweibasischen Säure enthalten, sie leiten sich vom Typus zwei Atome Ammoniak ab, und die beiden anderen Atome organischen Radikals können entweder auf ein zweibasisches Säureradikal, oder auch zwei Radikale einbasischer Säuren, oder endlich zwei Atome eines Alcoholradikals sein. In gleicher Weise den tertiären Amiden entsprechend kennt man tertiäre Diamide, welche sich

vom Typus zwei Atome Ammoniak ableiten, in denen alle Wasserstoffatome durch Radikale ersetzt sind, von denen wenigstens eins ein zweibasisches Säureradikal sein muss.

Die Amide der dreibasischen Säuren, welche also ein untheilbares Radikal einer dreibasischen Säure enthalten und daher drei Atome Ammoniak entsprechen, in denen drei Atome Wasserstoff durch das Radikal der Säure vertreten sind, entsprechen den primären Amiden und sind primäre Triamide genannt.

Bisher kannte man nur das Amid der Citronensäure, welches in ähnlicher Weise wie das primäre Amid durch Einwirkung von Ammoniak auf Citronensäureaether erhalten wird. Als secundäres Triamid kennt man nur das Phenylcitramid und tertiäre Triamide sind noch gar nicht bekannt.

Nach dieser Uebersicht über die verschiedenen Amide und deren Bildung gehe ich zu den Zersetzungen über, welche in neuerer Zeit von ihnen bekannt geworden und zur Erkennung ihrer Constitution beigetragen haben. Vorzugsweise sind zu diesen Versuchen die primären Amide der einbasischen Säuren verwandt worden.

Eine sehr ausführliche Untersuchung über das Verhalten der Amide und Nitrile bei Einwirkung von Schwefelsäure ist von Buckton und Hofmann *) angestellt, um den Zusammenhang zwischen Säuren $C_{2n} H_{2n} O_4$ und Alcoholen $C_{2n-2} H_{2n} O_2$ zu erforschen.

Das Verhalten der Cyanwasserstoffsäure, des Formonitrils, unter dem Einflusse concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxydgas zu entwickeln, führte sie zuerst zur Untersuchung anderer Nitrile in gleicher Weise. Acetonitril, welches bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Acetamid erhalten worden war, wurde zu gleichen Volumen

*) Annalen der Chemie u. Pharm. 1856. Band 100.

mit rauchender Schwefelsäure vermischt; dabei erhitzte sich das Gemisch stark und es entwickelte sich neben concentrirter Essigsäure eine reichliche Menge von Kohlensäure, während eine zähe, durchsichtig braune, in Wasser und Weingeist lösliche Masse zurückblieb, die durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt ein krystallisirendes Salz lieferte. Eine analoge Umbildung erfährt das von dem Acetonitril nur durch zwei additionelle Wasseraequivalente unterschiedene Acetamid. Das hierbei entstehende Salz ist das Barytsalz einer zweibasischen Säure, der Disulfometholsäure, deren Bildung sich erklären lässt, wenn man annimmt, dass die Reaction der Schwefelsäure auf das Amid und Nitril der Essigsäure in zwei Phasen stattfindet; in der ersten verbindet sich die entstehende Essigsäure einfach mit den Elementen von 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure, in der zweiten spaltet sich das Essigsäuremolecül in Kohlensäure und Sumpfgas, welches letztere sich mit den Elementen von 4 Atomen wasserfreier Schwefelsäure vereinigt. Die Säure lässt sich als Schwefelessigsäure betrachten, die Kohlensäure verloren und eine aequivalente Menge wasserfreier Schwefelsäure dafür aufgenommen hat.

Da der chemische Charakter der Disulfometholsäure sehr bestimmt ausgesprochen war, so liess sich mit Bestimmtheit vermuthen, dass zahlreiche correspondirende Glieder dieser Säure in homologen und selbst analogen Reihen existirten. In Folge dessen untersuchten Buckton und Hofmann auch das Verhalten des Propionitrils, des Butyramids und des Benzoënitrils gegen wasserfreie Schwefelsäure, sie erhielten hierbei in diesen zwei verschiedenen Körpergruppen eine Reihe von zweibasischen Säuren mit vier Atomen Schwefel, welche, abgesehen von jeder besondern Ansicht über die moleculare Anordnung der Elemente sich einfach als Verbindungen von dem mit dem Sumpfgas correspondirenden Kohlenwasserstoffen mit 4 Atomen wasserfreier Schwefelsäure betrachten lassen:

Disulphometholsäure = $C^2 H^4$, 2 S^2O^6
Disulphoaetholsäure = $C^4 H^6$, 2 S^2O^6
Disulphopropiolsäure = $C^8 H^8$, 2 S^2O^6
Disulphobenzolsäure = $C^{12} H^6$, 2 S^2O^6.

Ihre Bildung aus den Nitrilen der Fettsäurereihe lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_n H_{n-1} N}_{\text{Nitril}} + 2HO + 2 S_2 H_2 O_8 = \underbrace{C_n H_n S_2 O_{10}}_{\text{Sulfosäure}} + \left.\begin{matrix} H \\ N H_4 \end{matrix}\right\} S_2 O_8$$

$$\underbrace{C_n H_{n-1} N}_{\text{Nitril}} + 3 S_2 H_2 O_8 = \underbrace{C_{n-2} H_n S_4 O_{12}}_{\text{Disulfosäure}} + \left.\begin{matrix} H \\ N H_4 \end{matrix}\right\} S_2 O_8 + C^2 O^4$$

und da das Amid nur zwei Atome Wasser mehr als das Nitril enthält, so wird dessen Zersetzung durch dieselben Gleichungen veranschaulicht. Ausser diesem Verhalten der Amide gegen Schwefelsäure ist dasselbe gegen Phosphorsuperchlorid durch Untersuchungen von Cahours und Gerhardt zu ermitteln versucht.

Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Butyramid erhielt Cahours *) wahrscheinlich durch Zersetzung des Products mit Wasser:

$$C^8 H^7 N + P Cl^3 O^2 + 2 H Cl.$$

Gerhardt will aus Benzamid mit demselben Reagens: $C^{14} H^6 N Cl$ erhalten haben, das sich beim Erhitzen in $C^{14} H^5 N$ und zwei Atome HCl zerlegt hat.

Diesen Angaben zufolge musste das Verhalten der Amide gegen Phosphorsuperchlorid ganz dem der Säuren, Alcohole etc. analog sein und nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C^4 H^5 NO^2 + PCl^5 = C^4 H^3 N + 2 H Cl + P Cl^3 O^2$$

Acetamid . Acetonitril.

Meine Untersuchungen haben indess wenigstens für die Amide der Fettsäurereihe ein anders Resultat ergeben.

*) Compt. rend.: XXV. 325.

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ist hier tiefer eingreifend und es treten Producte auf, deren Bildung bisher nicht durch Gleichungen dargestellt werden konnte. Die Analyse der Zersetzungsproducte zeigte, dass sie Verbindungen des Phosphorchlorürs mit dem entsprechenden Nitril waren und diese Resultate reihen sich an die von Wöhler *) zuerst entdeckten Doppelverbindungen verschiedener Chlorüre mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure, da letztere als das Nitril der Ameisensäure zu betrachten ist.

Zu meiner Untersuchung wählte ich die am leichtesten zu erhaltenen Amide, Acetamid, Butyramid und Benzamid. Ersteres ergab bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid eine Doppelverbindung von Cyanmethyl mit Phosphorchlorür, das zweite in gleicher Weise eine Doppelverbindung von Cyantrityl mit Phosphorchlorür, Benzamid aber zeigte ein verschiedenes Verhalten. Hier fand die sonst durch Phosphorsuperchlorid gewöhnlich veranlasste Zersetzung statt, indem es zwei Atome Chlor abgab und dafür zwei Atom Sauerstoff aufnahm. Der Process verlief hiernach nach folgender Gleichung:

$$C^{14}H^7NO^2 + PCl^5 = PCl^3O^2 + C^{14}H^7NCl^2 = C^{14}H^5N + 2HCl$$

Benzamid — Cyanphenyl.

Darstellung des Acetamids, Butyramids und Benzamids.

Wie schon erwähnt, kann man zur Darstellung der Amide einbasischer Säuren drei Methoden befolgen, nämlich Ammoniak auf die Anhydride, oder auf die Chlorüre der Säureradikale oder auf die zusammengesetzten Aether einwirken lassen. Das Butyramid durch Einwirkung von

*) Annalen d. Chemie u. Pharmacie. Band 73 u. 74.

Ammoniak oder anderthalb kohlensaurem Ammoniumoxyd auf Butyrilchlorür darzustellen, gelang nicht. Es wurde desshalb zur Gewinnung des Acetamids als auch des Butyramids Essigaether und Buttersäureaether mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Glasröhren unter öftern Umschütteln derselben im Wasserbade erhitzt. Die Einwirkung des Ammoniaks auf den Essigaether war schon in wenigen Stunden vollendet, der Buttersäureaether musste 8 Tage lang mit dem Ammoniak erhitzt werden. Die Gemische wurden nach dem Oeffnen der Röhren im Wasserbade erhitzt, um beigemischten Aether und Ammoniak zu entfernen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Das Acetamid erscheint als ein fester, weisser krystallinischer Körper, von erfrischendem, schwachsüsslichem Geschmack, schmilzt bei 78° C, siedet bei 221° und riecht dabei auffallend nach Mäuseexcrementen.

Das Butyramid krystallisirt in wasserfreien, blendendweissen, durchsichtigen, an der Luft unveränderlichen, perlmutterglänzenden Tafeln, besitzt einen süssen und kühlenden Geschmack, schmilzt gegen 115° C, verflüchtigt sich unverändert und löst sich leicht im Wasser, besonders in der Wärme, sowie in Alcohol und Aether.

Um Benzamid zu erhalten wurde Benzoylchlorür mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniumoxyd zusammengebracht, die Reaction durch Erhitzen unterstützt, die entstandene weisse Massse mit kaltem Wasser behandelt, um den Salmiak zu entfernen. Das Benzamid blieb zurück und wurde durch Auflösen in heissem Wasser nach dem Erkalten schön krystallisirt erhalten.

I. Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Acetamid.

$$\text{N} \left\{ \begin{matrix} \text{C}^4\,\text{H}^3\,\text{O}^2. \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right.$$

In einer Retorte wurden gleiche Aequivalente von dem auf oben beschriebene Weise erhaltenen mit Sand gemengten Acetamid und Phosphorsuperchlorid zusammengebracht. Bei der von starker Wärmeentwicklung begleiteten Einwirkung destillirte in eine mit der Retorte verbundenen Vorlage ein grosser Theil der flüssig gewordenen Mischung über und durch nachheriges Erhitzen wurde der Inhalt der Retorte fast bis zur Trockne abdestillirt. Das erhaltene Product war eine rothe Flüssigkeit, welche durch Rectification gereinigt wurde. Das bei einer Temperatur von 70 — 75° C. übergehende Destillat zeigt nach nochmaliger Rectification einen constanten Siedepunkt bei 72° und ist dann ein farbloses klares, dünnflüssiges Liquidum, von scharfem stehendem an Essigsäure und Salzsäure erinnernden Geruch, welches die Respirationsorgane und Augen heftig reizt, sich an der Weingeistflamme entzünden lässt und mit einer den Cyanverbindungen charakteristischen, purpurgesäumten Flamme verbrennt. Die Flüssigkeit schied nach kurzer Zeit eine weisse voluminöse Substanz aus. Der bei nochmals vorgenommener Rectification eines Theils der so veränderten Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibende Körper wurde in einem Probierröhrchen weiter erhitzt, und er erwies sich dabei als eine Phosphorverbindung; es entwickelte sich nämlich Phosphorwasserstoffgas. Nothwendig musste also in dem unzersetzten Destillate Phosphor enthalten sein, und es war anzunehmen, dass dieser als Chlorverbindung vorhanden war. Die angestellte Analyse bestätigte diese Vermuthung in der That, und

da in dem flüssigen Produkte erst nach dem Behandeln desselben mit Salpetersäure Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte, so war dadurch bewiesen, dass die ausgeschiedene Substanz phosphorige Säure sei, die neben Salzsäure durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft bei der Zersetzung des Phosphorchlorürs entstanden war.

Die mit dem durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Acetamid erhaltenen flüssigen Destillationsproducte ergaben folgende Resultate:

I. 0,190 Gr. Substanz lieferten mit Natron-Kalk geglüht, beim Einleiten des Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure = 0,0014112 Grm. N.

II. 0,6070 Gr. Substanz gaben, nachdem die Verbindung mit concentrirter Salpetersäure zerstört, 0,3675 Gr. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend = 0,1059 Gr. Phosphor.

III. 0,277 Gr. Substanz mit Wasser und etwas concentrirter Salpetersäure zersetzt, dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, lieferten 0,674 Gr. Chlorsilber entsprechend 0,1667 Gr. Chlor.

IV: 0,3835 Gr. Substanz mit Kupferoxyd geglüht gaben, 0,1875 Gr. Kohlensäure, entsprechend 0,0511 Gr. Kohlenstoff und 0,0595 Gr. Wasser = 0,0066 Grm. H.

Diese Werthe lassen die entstandene Verbindung als Cyanmethyl-Phosphorchlorür erkennen, zusammengesetzt nach der Formel:

$$C^4 H^3 N + PCl^3.$$

	Berechnet			Gefunden
C	—	24	= 13,2	13,34
H	—	3	= 1,7	1,72
N	—	14	= 7,7	7,42
P	—	32	= 17,6	17,46
Cl	—	108	= 59,9	60,18
		181	100	

Das Cyanmethyl-Phosphorchlorür sinkt im Wasser zu Boden, doch sehr bald beginnt unter Wärmeentwicklung eine Zersetzung, die durch Schütteln der Mischung noch befördert werden kann und nach folgender Gleichung zu erklären ist:

$$C^4 H^3 N + PCl^3 + 3\,HO = PO^3 + 3\,HCl + C_4 H^3 N.$$

Bei der Destillation der so zersetzten Verbindung geht Cyanmethyl und Salzsäure über, welche letztere durch vorsichtiges Neutralisiren mit Kali entfernt werden kann. Bei nochmaliger Rectification und Entwässrung des Destillats durch Chlorcalcium wurde reines Cyanmethyl erhalten, wie die Analyse zeigt:

0,1700 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd geglüht 0,366 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0993 Grm. Kohlenstoff und 0,119 Grm. Wasser = 0,0132 Grm. Wasserstoff.

Formel: $C^4 H^3 N$.

		Berechnet			Gefunden
C	—	24	=	58,53	58,70
H	—	3	=	7,31	7,76
N	—	14	=	34,14	—
		41		100	

Obgleich diese Zersetzung schon genügt, die rationelle Formel für die Verbindung aufzustellen, so wurden doch als besonders wichtig zur Entscheidung dieses Punkts mit derselben zwei Dampfdichtebestimmungen vorgenommen. Beide Bestimmungen wurden nach der von Dumas angegebenen Methode ausgeführt, und lieferten wenn auch nur annähernde, doch befriedigende Resultate:

Erster Versuch.

1) Ballon mit trockner Luft bei 15° C = 83,051 Grm.
2) Temperatur des Wasserbades beim Zuschmelzen des Ballons = 95° C.

3) Gewicht des Ballons mit Dampf = 83,395 Grm.
4) Inhalt des Ballons 156 Grm. Wasser von 15° C.

Von 0° = 100° C schreitet die Ausdehnung der Dämpfe gleichmässig mit den durch das Quecksilberthermometer gemessenen Temperaturen vor, so dass die Zunahme des Volumens für jeden Temperaturgrad 0,00366 = $^1/_{273}$ des Raumgehaltes bei 0° ist. 273 Volumina Luft bei 0° gemessen, nehmen beim Erwärmen um so viel Volumeneinheiten zu, als sie um Grade nach Celsius erwärmt werden.

Hiernach werden 156 Cc. Luft bei 15° C. gemessen auf 0° verrechnet nach der Gleichung:

$$156 \frac{273}{288} = 147{,}8 \text{ Cc. Luft bei } 0°.$$

1 Cc. Luft bei 0° wiegt aber 0,001293 Grm. folglich 147,8 Cc. = 0,19112018 Grm.

Gewicht des Ballons mit Luft = 83,051 Grm.
„ der Luft, welche darin war = 0,191 „
„ des luftleeren Ballons = 82,860 „

Gewicht des Ballons mit Dampf = 83,395 Grm.
„ „ „ luftleer = 82,860 „
„ des Dampfes = 0,535 „

Diese 0,535 Grm. Dampf nehmen bei 95° den Raum des Ballons, also 156 Cc. Raum ein, sie werden jedoch bei 0° nur 116 Cc. Raum erfüllen, nach der Gleichung:

$$156 \frac{273}{368} = 116 \text{ Cc.}$$

Hiernach wird 1 Cc. unter diesem Umständen wiegen

$$\frac{0{,}535}{116} = 0{,}004612 \text{ Grm.}$$

Da nun ein Cc. Luft unter denselben Umständen

0,001293 Grm. wiegt, so ist da das spec. Gewicht der Luft als 1 gesetzt wird, das spec. Gewicht des Dampfes

$$\frac{0{,}004612}{0{,}001293} = 3{,}56 \text{ spec. Gew. des Dampfes.}$$

Zweiter Versuch.

1) Ballon mit trockner Luft bei 20° = 86,984 Grm.
2) Temperatur beim Zuschmelzen = 87° C.
3) Gewicht des Ballons mit Dampf = 87,371 Grm.
4) Inhalt des Ballons = 173,5 Grm. Wasser von 16° C.

173,5 Cc. Luft bei 16° C. gemessen und auf 0° verrechnet nach der Gleichung:

$$173{,}5 \frac{273}{289} = 164 \text{ Cc. Luft bei } 0°.$$

1 Cc. Luft bei 0° wiegt 0,001293 Grm. folglich 164 Cc. Luft 0,212052 Grm.

Gewicht des Ballons mit Luft = 86,984 Grm.
„ der Luft, welche darin war = 0,212 „
„ des luftleeren Ballons = 86,772 Grm.

Gewicht des Ballons mit Dampf = 87,371 Grm.
„ „ „ luftleer = 86,772 „
„ „ Dampfes = 0,599 „

Diese 0,599 Grm. Dampf nehmen bei 87° den Raum des Ballons also 173,5 Cc. Raum ein, sie werden jedoch bei 0° nur 131 Cc. Raum erfüllen nach der Gleichung:

$$173{,}5 \frac{273}{360} = 131 \text{ Cc.}$$

Hiernach würden 1 Cc. wiegen

$$\frac{0{,}599}{131} = 0{,}004580 \text{ Grm.}$$

Da nun 1 Cc. Luft unter denselben Umständen 0,001293 Grm. wiegt, so ist, da das spec. Gew. der Luft = 1 gesetzt wird, das spec. Gew. des Dampfes:

$$\frac{0{,}004580}{0{,}001293} = 3{,}54 \text{ spec. Gew. des Dampfes.}$$

Wenn man die Räume vergleicht, die die Körper im gasförmigen Zustande einnehmen, so findet man das Gesetz, dass aequivalente Mengen der verschiedenen Körper im Dampfzustande entweder gleiche Räume erfüllen, oder solche, die unter sich im einfachen Verhältnisse stehen. Der Quotient, welcher durch Division das spec. Gewicht des Dampfes in sein Aequivalentgewicht, bezogen auf das des O = 8, erhalten wird, ist entweder gleich dem von 1 Aeq. O = 7,22 oder zwei-, vier- oder achtmal so gross, also 14,44 oder 28,88 oder 57,76. Hiernach ist man im Stande, das durch den Versuch gefundene spec. Gewicht durch Rechnung zu controlliren. Die Verbindung $C^4H^3N + PCl^3$ erfüllt offenbar den Raum von 8 Volumina Sauerstoff; denn wenn man das Atomgewicht derselben = 181 durch das Achtfache des Quotienten aus dem spec. Gewicht in das Aequivalent des Sauerstoffs = 57,76 dividirt, so erhält man 3,1 als das spec. Gewicht des Dampfes des

$$C^4H^3N + PCl^3.$$

Berechnet	Gefunden	
	I	II
3,1	3,56	3,54

Die Ursache, dass das gefundene specif. Gew. etwas zu hoch ist, liegt in der zu wenig den Siedepunkt übersteigenden Temperatur beim Zuschmelzen des Ballons.

II. Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Butyramid.

$$\left.\begin{matrix} C^8\,H^7\,O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Analog den vorhergehenden Zersetzungsproducten der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Butyramid sind diejenigen, die aus den zur Säurereihe — $C_n H_n O^4$ gehörenden Amiden mittelst Phosphorsuperchlorid erhalten werden.

Das in gleicher Weise wie aus dem Acetamid aus dem Butyramid mittelst Phosphorsuperchlorids erhaltene Destillat wurde rectificirt, bis es einen constanten Siedepunkt bei 100° zeigte. Das erhaltene Produkt ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen höchst stechenden, entfernt an Buttersäure und Salzsäure erinnernden Geruch besitzt. In nicht gut verschlossenen Gefässen trübt sie sich bald unter Ausscheidung von weissen Flocken, zeigt mithin eine ähnliche Zersetzung, wie die vorhergehende nach folgender Gleichung:

$$C^8H^7N + P\,Cl^3 + 3\dot{H} = PO^3 + 3\,H\,Cl + C^8H^7N.$$

Die damit angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1390 Grm. Substanz gaben mit Natron-Kalk geglüht nach dem Ansammeln des Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure = 0,00705705 Grm. N.

II. 0,468 Grm. Substanz gaben mit Wasser und concentrirter Salpetersäure zersetzt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt = 0,984 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,2434 Grm. Chlor.

III. 0,357 Grm. Substanz gaben mit concent. Salpetersäure zersetzt 0,197 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0550 Grm. P.

IV. 0,28 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd geglüht 0,2365 Grm. Kohlensäure, entsprechend = 0,0645 Grm. Kohlenstoff und 0,082 Grm. Wasser = 0,0091 Grm. H.

Es entsprechen diese Werthe einer Verbindung von Cyantrityl und Phosphorchlorür nach der Formel:

$$C^8H^7N + PCl^3.$$

		Berechnet			Gefunden
C	—	48	=	23,24	23,03
H	—	7	=	3,39	3,21
N	—	14	=	6,77	5,07
P	—	31	=	15,01	15,40
Cl	—	106,5	=	51,57	52,00
		206,5		100.	

Mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung analog der vorigen. Das gebildete Cyantitryl wurde abdestillirt, von Salzsäure mit Kali befreit, abermals destillirt und endlich nach der Behandlung mit Chlorcalcium durch Rectification gereinigt. Ich erhielt auf diese Weise eine angenehm nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit; leider war die erhaltene Quantität so gering, dass es nicht möglich war, eine Analyse damit anzustellen.

Phosphoroxychlorid scheint sich nur wenig bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Butyramid zu bilden, denn zwei Chlorbestimmungen des beim Siedepunkte des Oxychlorids Uebergehenden gaben folgende Resultate:

I. 0,355 Grm. Substanz lieferten mit Wasser und Salpetersäure zersetzt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,8095 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,2009 Grm. Cl.

II. 0,5315 Grm. Substanz gaben ferner 1,222 Grm. Chlorsilber = 0,3023 Grm. Cl.

PCl^3O^2		berechnet	gefunden	
			I	II
Cl	—	69,3 %	56,5	56,8 %

III. Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Benzamid.

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzamid ist bei weitem nicht so energisch, als sie beim Acetamid und Butyramid beobachtet wurde. Es wurde ebenfalls Benzamid und Phosphorsuperchlorid zu gleichen Aequivalenten in eine mit Vorlage versehene Retorte gebracht und dabei sehr vorsichtig erhitzt, aber dennoch fand eine mit reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas begleitete Reaction statt, nach deren Beendigung die Mischung stärker erhitzt und ein nach Benzoë- und Salzsäure riechendes hellgelbes Destillat erhalten wurde. Dieses wurde destillirt und dadurch in Phosphoroxychlorid und eine bei etwa 190° siedende Flüssigkeit zerlegt, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium bei nochmaliger Rectification genau diesen Siedepunkt zeigte. Der Analyse unterworfen gab sie folgende Resultate:

I. 0,12 Grm. Substanz mit Natron-Kalk geglüht, gaben nach Einleiten des Ammoniaks in titrirte Schwefelsäure = 0,017642 Grm. N.

II. 0,2365 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1030 Grm. Wasser, entsprechend 0,0114 Grm. H und 0,711 Grm. Kohlensäure = 0,1927 Grm. C. Es entsprechen diese Werthe der Formel des Cyanphenyls

$C^{14}H^5N$.

		Berechnet			Gefunden
C	—	84	=	81,55	81,46
H	—	5	=	4,85	4,81
N	—	14	=	13,58	13,31
		103		100	

Man kann auf diese Weise sehr bequem grosse Mengen von Benzonitril gewinnen, zumal das Benzamid sich nach der angegebenen Methode sehr leicht darstellen lässt.

Durch diese Resultate, welche zum Theil die Bildung einer Doppelverbindung eines Nitrils mit dem Chlorür eines Metalloids ergaben, erhielten meine Untersuchungen eine andere Richtung; wurde zuerst das Verhalten der Amide gegen Phosphorsuperchlorid untersucht, so waren es jetzt die Verbindungen der Nitrile mit den Chlorüren der Metalle, welche ich darzustellen suchte, da von diesen bisher nur die von Wöhler dargestellten Verbindungen des Nitrils der Ameisensäure, der Cyanwasserstoffsäure mit $TiCl^2$, $SnCl^2$, $SbCl^5$, FeCl etc. bekannt waren.

Mit den Amiden im nahen Zusammenhang, obgleich nicht wie diese vom Typus Ammoniak sich ableitend, stehen die Nitrile. Sie entstehen aus dem Ammoniaksalz einer einbasischen Säure durch Abgabe von 4 Aeq. $\dot{H}$, aus den Amiden durch Abgabe von 2 Aeq. $\dot{H}$. Ferner lassen sie sich aus den Alcoholen darstellen, indem z. B. das Jodür mit Cyankalium gekocht wird und diese Reaction besonders im Auge behaltend, hat man die Nitrile, wie die Jodüre vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ abgeleitet. Demnach ist das Nitril der Essigsäure C^4H^5N identisch mit dem Cyanmethyl und wird $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2N\end{matrix}\right\}$ geschrieben. Besonders bemerkenswerth ist, dass durch alle Zersetzungen der Nitrile nur Producte erhalten sind, die mit den Säuren, nie solche, die mit dem Alcohol im nahen Zusammenhang stehen. Ausser den schon erwähnten Verbindungen des Ameisensäurenitrils mit einigen Chlorüren kannte man nur noch die von Wurtz *) entdeckte Chlorcyanwasserstoffsäure, die beim Einleiten von Chlorgas in wässrige Blausäure ent-

*) Annalen der Chem. u. Pharm. LXIV. p. 207.

steht, und als die Verbindung eines Nitrils mit dem Chlorcyan angesehen werden kann.

Meine Versuche, die Zahl solcher Doppelverbindungen durch directes Zusammenbringen der Chlorüre mit einigen Nitrilen der einbasischen Säuren zu vermehren, sind nicht resultatlos gewesen. Das Nitril wurde dabei stets im Ueberschuss angewandt, und die bei Einwirkung desselben ausgeschiedenen Krystalle sogleich zwischen Papier gepresst. Beim Zusammenbringen der Chlormetalle mit den Nitrilen fand die Bildung oft unter starker Wärmeentwicklung statt, so dass gute Abkühlung der Retorte, in welcher die Mischung vorgenommen, erforderlich war. Die Krystalle zersetzen sich meistens rasch durch Wasseranziehung und in Berührung mit Weingeist, so dass sie durch Umkrystallisiren nicht für eine Analyse gereinigt werden konnten. Nur einige, wie die Verbindungen des Cyanmethyls, Cyanaethyls und theilweise die des Cyanphenyls mit Metallchlorüren lassen sich unzersetzt in der Retorte verflüchtigen, und bilden gleich den Eisblumen gefrorener Fensterscheiben, blumenartige Verzweigungen, welche freilich keine bestimmte Krystallform erkennen lassen. Die durch Pressen zwischen Papier möglichst rasch getrockneten, krystallinischen Doppelverbindungen wurden für die Analyse in einem Glasröhrchen abgewogen und damit zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung mehrere Analysen ausgeführt.

A. Verbindungen des Cyanmethyls mit Chlormetallen.

1. Cyanmethyl mit Titanchlorid.

Leicht darstellbar, Vereinigung ohne grosse Wärmeentwicklung. Weisse, zusammenhängende, sublimirbare Krystallkrusten.

1) 0,66 Grm. Substanz gaben
0,1905 „ TiO^2 =
0,1189 „ Ti.
2) 0,513 „ Substanz gaben
0,151 „ TiO^2 =
0,092 „ Ti.
3) 0,1595 „ Substanz gaben
0,048 „ TiO^2 =
0,0292 „ Ti.

Verbindung: Cyanmethyl-Titanchlorid.

$C^4 H^3 N + Ti Cl^2$.

	Berechnet	Gefunden I	II	III
Ti —	18,24 %	18,01	17,93	18,30 %

2. Cyanmethyl mit Zinnchlorid.

Die Vereinigung des Cyanmethyls mit dem Zinnchlorid findet unter Wärmeentwicklung statt, jedoch ist sie nicht so beträchtlich, dass die Retorte mit Eis abgekühlt werden muss. Die Verbindung ist weiss, krystallinisch und giebt bei der Sublimation blumenartig verzweigte Krystallbildungen.

1) 0,495 Grm. Substanz gaben
0,210 „ SnO^2 =
0,1645 „ Sn.
2) 0,537 „ Substanz gaben
0,235 „ SnO^2 =
0,1841 „ Sn.

Formel: $C^4 H^3 N + Sn Cl^2$.

	Berechnet	Gefunden I	II
Sn —	34,11 %	33,25	34,28 %

3. Cyanmethyl mit Antimonchlorid.

Beide vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung, so dass mit Eis abgekühlt werden musste. Die ausge-

schiedenen Krystalle sind weiss, schlecht ausgebildet und unzersetzt sublimirbar.

1) 1,179 Grm. Substanz gaben
0,998 „ $SbS^5 + S$.

Zur Reduction mit Wasserstoffgas waren angewandt:
0,1745 Grm. $SbS^5 + S$, welche nach der Reduction und Glühen — 0,080 Grm. Sb enthielten, Also waren in 0,998 Grm. $SbS^5 + S$ — 0,4575 Sb.

2) 1,516 Grm. Substanz gaben
0,786 „ $SbS^5 + S$
0,724 „ $SbS^5 + S$ gaben
0,3115 „ $BaOSO^3$ — entsprechend
0,0427 „ S, also enthalten
0,0620 „ $SbS^5 + S$ =
0,0360 „ S.

Die Menge des durch Salpetersäure nicht oxydirten Schwefels = 0,145 Grm.
Gefundener Schwefel = 0,0787 „
S = 0,2237 Grm.
Gefälltes $SbS^5 + S$ = 0,7860 Grm. +
Gefundener S = 0,2237 „ —
Antimon = 0,5623 Grm.

Formel: $C^4H^3N + SbCl^5$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Sb	37,17 %	38,80	37,09 %

4. Cyanmethyl mit Goldchlorid.

Ohne grosse Wärmeentwicklung bildet sich beim Zusammenbringen beider Substanzen ein braungelbes Pulver, welchesz wischen Papier gepresst von dem überschüssigen Nitril befreit wurde.

0,213 Grm. Substanz gaben
0,124 „ met Au.

Formel: $C^4H^3N + AuCl^3$.

0,2095 Grm. Substanz gaben
0,1450 „ SnO^2 =
0,0651 „ Sn, und
0,3250 „ $AgCl$ =
0,0804 „ Cl.

Vorstehende Zahlen führen ebenfalls zu einer Verbindung von gleichen Aequivalenten Cyanaethyl und Zinnchlorid: $C^6H^5N + SnCl^2$.

	Berechnet	Gefunden
1) Sn —	31,52 %	31,35 %
2) Cl —	38,58 %	38,37 %

Eine andere Analyse mit der überdestillirten Verbindung ergab:

1,1880 Grm. Substanz gaben
0,3975 „ SnO^2 =
0,3115 „ Sn = 26,22 % Sn.

Wenn Krystalle dieser Verbindung über Schwefelsäure auf einem ausgeglühten Backstein getrocknet werden, so verflüchtigt sich eine grosse Menge Cyanaethyl, so dass man bei der Analyse der Krystalle zu viel Zinn erhält, wie folgende Analyse zeigt:

0,131 Grm. Substanz gaben
0,0635 „ SnO^2 =
0,0497 „ Sn = 37,9 % Sn.

4. Cyanaethyl mit Platinchlorid.

Diese Verbindung verhält sich dem Cyanmethyl-Goldchlorid ganz ähnlich.

0,1272 Grm. Substanz gaben
0,0545 ;, Pt.

Formel: $C^6H^5N + PtCl^2$.

	Berechnet	Gefunden
Pt —	42,84 %	43,92 %

5. Cyanaethyl mit Goldchlorid.

Wie vorige Verbindung.

0,474 Grm. Substanz gaben
0,195 „ Au.

Entspricht der Verbindung von 1 Aeq. Cyanaethyl und 1 Aeq. Goldchlorid nach folgender Formel:

$$C^6 H^5 N + Au Cl^3.$$

	Berechnet	Gefunden
Au —	42,38 %	41,13 %

C. Verbindungen des Cyanamyls mit Metallchloriden.

1. Cyanamyl mit Titanchlorid.

Die Einwirkung beider ist so heftig, dass selbst bei starker Abkühlung mit Eis Schwärzung eintritt. Die Verbindung ist dunkelbraun, schlecht krystallisirt und nicht sublimirbar.

1) 0,27 Grm. Substanz gaben
0,054 „ TiO^2 =
0,0329 „ Ti.
2) 0,468 „ Substanz gaben
0,093 „ TiO^2 =
0,0567 „ Ti.

Formel: $C^{12} H^{11} N + Ti Cl^2$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Ti —	12,95 %	12,18	12,01 %

2. Cyanamyl mit Zinnchlorid.

Es tritt hier dieselbe heftige Wärmeentwicklung ein, so dass auch mit Eis keine ruhige Vereinigung zu ermöglichen war. Es schied sich Kohlenstoff ab, die gebildeten Krystalle sind nicht sublimirbar.

	Berechnet	Gefunden
Au —	57,10 %	58,21 %

Eine Platin- und Eisenverbindung konnte mit dem Cyanmethyl nicht erhalten werden.

B. Verbindungen des Cyanaethyls mit Metallchloriden.

1. Cyanaethyl mit Titanchlorid.

1) 0,2545 Grm. Substanz gaben
0,0685 „ TiO^2 =
0,0417 „ Ti
2) 0,225 „ Substanz gaben
0,0625 „ TiO^2 =
0,0381 „ Ti.

Formel: $C^6 H^5 N + Ti Cl^2$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Ti —	15,55 %	16,77	16,39 %.

Die Vermischung des Cyanaethyls mit Titanchlorid ging ohne beträchtliche Wärmeentwicklung vor sich, so dass sie in einem trocknen Glascylinder dargestellt werden konnte. Beim Bewegen des Cylinders schied sich die neue Verbindung sogleich in krystallinischen Krusten aus, welche schneeweiss sind und sich unzersetzt destilliren lassen.

2. Cyanaethyl mit Antimonchlorid.

Beim Vermischen dieser beiden Körper tritt so grosse Wärmeentwicklung auf, dass die Mischung nur in einer mit Schnee und Kochsalz abgekühlten Retorte vorgenommen werden konnte, wobei das $SbCl^5$ langsam zugetröpfelt werden musste. Wendet man diese Vorsichtsmaassregel nicht an, so schwärzt sich das Gemisch und es tritt voll-

ständige Zersetzung ein. Nach vollendeter Mischung wurde das überschüssige Aethylcyanür abdestillirt, wobei die Doppelverbindung sich als gelbe Masse abschied, die bei dem Versuch, sie zu sublimiren, sich zersetzt.

1) 0,246 Grm. Substanz gaben
0,1232 „ SbS^5+S
0,1055 „ SbS^5+S gaben
0,2021 „ $BaOSO^3$ = 0,0277 Grm. S.
0,0177 „ SbS^5+S = 0,0054 „ „
Ausgeschiedener S = 0,0050 „ „
Menge des S = 0,0381 Grm.
Menge des SbS^5+S = 0,1232 Grm. +
Gefundene S = 0,0381 „ —
Antimon = 0,0851 Grm.

2) 0,360 Grm. Substanz gaben
0,1845 „ SbS^5+S.
0,1580 „ SbS^5+S gaben
0,3025 „ $BaOSO^3$ = 0,0415 Grm. S
0,0265 „ SbS^6+S = 0,0082 „ „
Ausgeschiedener S = 0,0075 „ „
Schwefel = 0,0572 Grm.
Menge des SbS^5+S = 0,1845 Grm. +
Gefundener S = 0,0572 „ —
0,1273 Grm. Sb.

Beide Analysen führen auf eine Verbindung von 1 Aeq. Cyanaethyl und 1 Aeq. Antimonchlorid nach der

Formel: $C^6H^5N + SbCl^5$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Sb —	35,68 %	34,59	35,36 %

3. Cyanaethyl mit Zinnchlorid.

Verhält sich wie die Methylverbindung und ist die haltbarste von Allen. Eine mit den zwischen Papier getrockneten Krystallen angestellte Analyse ergab folgende Resultate:

Formel: $C^{14} H^5 N + Sn Cl^2$.

	Berechnet	Gefunden
1) Sn	— 25,00 %	25,47 %
2) Cl	— 30,64 %	30,33 %

3. Cyanphenyl mit Goldchlorid.

Gold- und Platinverbindungen bilden dunkelbraune, zusammenhängende, nicht sublimirbare Massen.

0,1250 Grm. Substanz gaben
0,0595 „ Au.

Diese Zahl entspricht der Verbindung Cyanphenyl-Goldchlorid nach der Formel:

$C^{14} H^5 N + Au Cl^3$.

	Berechnet	Gefunden
Au	— 48,40 %	47,20 %

4. Cyanphenyl mit Platinchlorid.

0,1320 Grm. Substanz gaben
0,0489 „ Pt.

Verbindung Cyanphenyl-Platinchlorid nach der Formel:

$C^{14} H^5 N + Pt Cl^2$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	— 36,26 %	37,04 %

Die erwähnten Nitrile schienen wenigstens auf diesem Wege mit Zinkchlorid, Eisenchlorid und Chromchlorid keine Verbindung einzugehen, denn diese Substanzen verhielten sich gegen dieselben ganz indifferent.

Die angeführten Cyanverbindungen der vier Alcoholradikale mit Phosphorchlorür versuchte ich hierauf durch directes Zusammenbringen beider Substanzen darzustellen. Aequivalente Mengen von Cyanaethyl und Phosphorchlorür in einer Retorte gemischt schienen sich zu verbinden, denn es war geringe Wärmeentwicklung wahrnehmbar;

durch wiederholte Destillation erhielt ich eine zwischen etwa 80—83° siedende Flüssigkeit, deren Analyse meistens 4—5 % Chlor mehr ergab, als die Verbindung Phosphorchlorür-Cyanaethyl enthalten musste, wahrscheinlich desshalb, weil dem Product unverbundenes Phosphorchlorür beigemengt war. Dagegen fand ich in dem über 83° siedendem Destillate stets zu wenig Chlor.

Die nahe zusammenliegenden Siedepunkte des Phosphorchlorürs und der wahrscheinlich entstandenen Verbindung gestatten nicht, letztere von dem erstern durch Destillation zu trennen, weshalb diese Versuche nur als qualitative anzusehen sind.

Es blieb noch die Untersuchung übrig, ob auch die Cyanwasserstoffsäure mit Phosphorchlorür eine Verbindung eingehe; nach Wöhler's Methode wurde wasserfreie Blausäure bereitet und diese mit Phosphorchlorür zusammengebracht; doch scheiterten alle Versuche, eine Verbindung beider Substanzen darzustellen, das Chlorür vermischte sich durchaus nicht mit der Blausäure.

Ganz besonders aber glaube ich noch auf eine Verbindung des Carbonylchlorürs mit Cyanaethyl hinweisen zu müssen; dies indifferente Gas hat bisher allen Versuchen zu einer Vereinigung mit andern Körpern widerstanden, denn beim Zusammentreffen mit Metallen zersetzt es sich sofort mit diesen in Chlorverbindungen und Kohlenoxyd. Meine Versuche zur Darstellung einer Verbindung des Carbonylchlorürs mit Cyanaethyl sind nicht resultatlos geblieben.

Das aus Blutlaugensalz durch Uebergiessen mit der 8—10 fachen Menge engl. Schwefelsäure und Erwärmen der Mischung bis zum Beginnen des Aufschäumens erhaltene Kohlenoxydgas wurde durch Chlorcalcium getrocknet und in siedendes Antimonchlorid geleitet, welches das Gas in Chlorkohlenoxyd überführte, dieses gelangte, nachdem es durch eine tubulirte Vorlage geleitet war, um das

1) 0,431 Grm. Substanz gaben
0,123 „ SnO^2 =
0,0964 „ Sn.
2) 0,2985 Grm. Substanz gaben
0,1012 „ SnO^2 =
0,0793 „ Sn.

Formel: $C^{12}H^{11}N + SnCl^2$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Sn	25,66 %	22,36	26,05 %

3. Cyanamyl mit Antimonchlorid.

Beide vereinigen sich ebenfalls unter der heftigsten Wärmeentwicklung, so dass selbst durch eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz eine theilweise Zersetzung nicht ganz verhindert werden konnte.

1) 1,4120 Grm. Substanz gaben
0,685 „ $SbS^5 + S$.
0,542 „ $SbS^5 + S$ gaben
0,2115 „ $BaOSO^3$ = 0,0290 Grm. S
0,1431 „ $SbS^5 + S$ = 0,0765 „ „
Ausgeschiedener S = 0,1235 „ „
Schwefel = 0,2290 Grm.

Gefälltes $SbS^5 + S$ = 0,685 Grm.
Gefundener S = 0,229 „
Antimon = 0,456 Grm.

2) 1,311 Grm. Substanz gaben
0,981 „ $SbS^5 + S$.

Diese Menge mit Wasserstoffgas reducirt gab 0,4174 Sb.

Formel der Verbindung: $C^{12}H^{11}N + SbCl^5$.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Sb	31,95	32,29 %	31,83 %

D. Verbindungen des Cyanphenyls mit Metallchloriden.

1. Cyanphenyl mit Titanchlorid.

Wurde wie die entsprechende Aethylcyanürverbindung erhalten und gleicht dieser sehr. Helle, sublimirbare Krystalle.

1) 0,432 Grm. Substanz gaben
   0,090 „ TiO^2 =
   0,0548 „ Ti.
2) 0,2475 „ Substanz gaben
   0,0252 „ TiO^2 =
   0,0032 „ Ti.
3) 0,1675 „ Substanz gaben
   0,0355 „ TiO^2 =
   0,0216 „ Ti.

Sämmtliche drei Analysen gestatten für diese Verbindung die Formel:

$$C^{14}H^5N + TiCl^2.$$

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
Ti —	12,56 %	12,86	12,92	12,89 %

2. Cyanphenyl mit Zinnchlorid.

Eine schöne gelblich weisse Verbindung, ähnlich wie die Aethylverbindung blumenartig krystallisirend. Bildet sich ohne grosse Wärmeentwicklung, so dass ein Abkühlen mit Eis unnöthig ist. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,4595 Grm. Substanz gaben
0,147 „ SnO^2 =
0,1152 „ Sn und
0,5640 „ AgCl entsprechend
0,1395 „ Cl.

mit übergehende Antimonchlorid und Antimonchlorür aufzunehmen, mittelst eines Leitungsrohrs in das in einer *U*förmig gebogenen Röhre vorgelegte Cyanaethyl. Hierbei trat eine ziemliche Wärmeentwicklung ein, so dass das Rohr mit dem Cyanaethyl während der Absorption des Gases durch Schnee abgekühlt werden musste. Beim Zusammenbringen der erhaltenen Verbindung mit Wasser findet unter lebhafter Gasentwicklung eine Zersetzung statt, das entweichende Gas brennt mit blauer Flamme.

Eine Chlorbestimmung der erhaltenen Verbindung ergab folgende Resultate:

0,3525 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,6175 Grm. Chlorsilber = 0,1614 Grm. Cl.

Formel: $C^6 H^5 N + C^2 Cl^2 O^2$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	46,1 %	45,78 %.

Interessant musste es in der That erscheinen, nach diesem Versuche zu ermitteln, ob nicht Cyanaethyl auch mit Chlorcyan eine gleiche Verbindung eingehe. Zu diesem Zweck wurde eine concentrirte Lösung von Cyanquecksilber (dargestellt durch Kochen von Quecksilberoxyd mit Berlinerblau) mit Chlor behandelt. Das sich entwickelnde Chlorcyangas durch Chlorcalcium geleitet und endlich mit dem in einer *U*-förmig gebogenen Röhre vorgelegten Cyanaethyl zusammengebracht. Erst nach sehr langem und anhaltendem Einleiten des Chlorcyangases in das Cyanaethyl war letzteres gesättigt.

Der dabei angewandte Apparat bestand aus einem Kolben aus dem sich bei gelinder Wärme Chlorcyangas entwickelte; dieses gelangte zunächst in ein *U*-förmig gebogenes Rohr, in welches zur Absorption des etwa übergehenden freien Chlors eine blanke Kupferspirale gesteckt war, und welches zugleich dazu diente, den grössten Theil des unvermeidlich mit übergehenden Wassers zurückzuhalten; von hier wurde es durch zwei *U*-förmig gebogene

Röhren geleitet, welche mit Chlorcalcium gefüllt waren, und es gelangte dann in ein drittes *U*-förmig gebogenes Rohr, das bis zur Hälfte mit Cyanaethyl so gefüllt war, dass das Gas durch dieses nothwendig durchstreichen musste. Jedes Rohr hatte eine Höhe von 8 Zoll und einen Durchmesser von einem Zoll. Die Operation wurde bei einer Temperatur von — 7° C. ausgeführt und die dritte Cyanaethyl enthaltende Röhre noch besonders durch Schnee und Kochsalz abgekühlt. Auf dem Boden des ersten Rohrs, welches die Kupferspirale enthielt, später auch in den Chlorcalciumröhren sammelte sich bald in sehr bedeutender Menge eine wasserhelle, klare Flüssigkeit an, welche, da sie Chlorcalcium nicht auflösste, kein Wasser sein konnte; eine nähere Prüfung dieses Liquidums liess es als das von Wurtz *) entdeckte flüssige Chlorcyan = $Cy^2 Cl^2$ erkennen.

Da das mit Chlorcyan gesättigte Cyanaethyl hinsichtlich seiner giftigen Wirkung auf den Organismus dem Chlorcyan selbst nicht nachzustehen scheint, so musste eine Reinigung desselben durch Rectification mit grösster Vorsicht unternommen werden. Das dabei erhaltene Destillat siedet zwischen 60—68°, ist farblos, stark lichtbrechend, reizt äusserst heftig Respirationsorgane und Augen, und zersetzt sich unter Wärmeentwicklung beim Vermischen mit Wasser. Beim Aufbewahren scheidet sich aus der Verbindung ein weisses Pulver ab, welches sich bei qualitativer Untersuchung als festes Chlorcyan erwies.

Eine Chlorbestimmung der erhaltenen Verbindung ergab folgende Resultate:

0,147 Grm. Substanz mit Aetzkalk verbrannt lieferten 0,1775 Grm. Chlorsilber = 0,0439 Grm. Cl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30,47 %	29,86 %

*) Annalen der Chemie u. Pharmacie. Band 64. p. 307.

wornach es sich als eine Verbindung von Cyanaethyl-Chlorcyan ansehen lässt, deren Zusammensetzung folgende Formel ergiebt: $\overline{Cl}\,\overline{Cy} + C^6 H^5 N$.

Die vorliegenden Resultate meiner Untersuchungen ergaben, dass bei Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Amide ersteres nicht durch Abgabe von zwei Atomen Chlor an das Amid und Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff aus demselben zersetzt werde, sondern dass durch einen tief eingreifenden Zersetzungsprozess das Phosphorsuperchlorid sich in Phosphorchlorür umwandele, und neben Bildung von Salzsäure aus dem Amid dasjenige Nitril entstehe, welches dem angewandten Amid entspricht. Die aus dem Acetamid und Butyramid erhaltenen Nitrile gingen mit dem gebildeten Phosphorchlorür Doppelverbindungen ein, welche sich ihrer Zusammensetzung nach den bisher bekannten Verbindungen des Formonitrils mit Metallchlorüren anschliessen. Wahrscheinlich geht auch das aus dem Benzamid entstehende Nitril eine solche Doppelverbindung mit dem Phosphorchlorür ein, aber sie scheint schon bei der zur Destillation nöthigen Temperatur zersetzt zu werden, so dass nur das Nitril erhalten werden konnte. Eine Zersetzung der Amide durch Phosphorsuperchlorid in Nitrile und eine Vereinigung derselben mit dem entstehenden Phosphorchlorür lässt sich fast bestimmt für alle dem Acetamid und Butyramid homologen Amide vorhersagen, und selbst bei den Amiden anderer Säuren dürfte eine solche Zersetzung eintreten, wenn auch das entstehende Nitril nicht gleichzeitig mit dem gebildeten Phosphorchlorür in Verbindung tritt.

Die hiernach unternommenen Versuche bezogen sich hauptsächlich auf die Darstellung von Verbindungen der Nitrile mit den Chlorüren der Metalle durch directes Zusammenbringen beider Constituenten; beim directen Mischen der Cyanverbindungen des Methyls, Aethyls, Amyls und Phenyls mit den verschiedensten Metallchloriden wurden

meistens krystallinische, wohl charakterisirte Verbindungen erhalten, deren Analyse sie aus gleichen Atomen des Nitrils und Metallchlorids bestehend ergab; durch Wasser wurden sie alle zerlegt unter Abscheidung des Nitrils.

Die Bildung solcher Nitrildoppelverbindungen findet aber nicht nur mit den Chlorüren der Metalle, sondern auch mit denen der Metalloide statt, selbst mit dem gegen andere Körper so indifferenten Carbonylchlorür. Dagegen ergab eine directe Vereinigung der wasserfreien Blausäure, des Formonitrils mit Phosphorchlorür keine ähnliche Verbindung.

Aber nicht allein mit den Chlorüren der Metalle und Metalloide gehen die Nitrile bestimmt charakterisirte Doppelverbindungen ein, sondern selbst mit der Chlorverbindung eines Nitrils, als welches das Chlorcyan angesehen werden muss; die durch directes Zusammenbringen von Cyanaethyl und Chlorcyan erhaltene Flüssigkeit ist eine Verbindung beider nach gleichen Atomen.